

10-1-90

ATTORNEY DOCKET NO.: 046601-5051,

In re Application of:

Yuzuru FUKUDA

Application No: 09/598,988

Filed: June 22, 2000

For: RECORDING LIQUID FOR INK
PRINTERS, METHOD OF THE MANU-
FACTURE THEREOF, AND METHOD
OF IMAGE RECORDING

Group Art Unit: Unassigned

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

CLAIM FOR PRIORITY

Under the provisions of 35 U.S.C. §119, Applicant hereby claims the benefit of the filing date of **Japanese** Patent Application No. 11-256917 filed September 10, 1999 for the above-identified United States Patent Application.

In support of Applicant's claim for priority, filed herewith is one certified copy of the Japanese application.

Respectfully submitted,

MORGAN, LEWIS & BOCKIUS LLP

J. Michael Thesz
Reg. No. 40,354

Dated: August 2, 2000

MORGAN, LEWIS & BOCKIUS LLP
1800 M Street, N.W.
Washington, D.C. 20036
(202)467-7000

Lory Penn
202-739-5978



本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 9 月 1 0 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 2 5 6 9 1 7 号

出 願 人

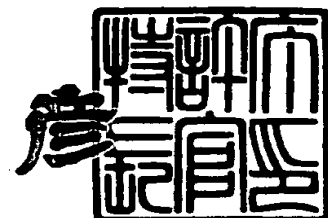
Applicant (s):

富士ゼロックス株式会社

2 0 0 0 年 6 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特 2 0 0 0 - 3 0 4 4 7 1 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 N9900260

【提出日】 平成11年 9月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡中井町境4 3 0 グリーンテクなかい富士ゼロックス株式会社内

 【氏名】 福田 譲

【特許出願人】

 【識別番号】 000005496

 【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079049

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 中島 淳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100084995

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 加藤 和詳

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100085279

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西元 勝一

 【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503326

【包括委任状番号】 9503325

【包括委任状番号】 9503322

【包括委任状番号】 9503324

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクプリンタ用記録液、その製造方法及び画像記録方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料と、2種類以上の樹脂微粒子とを含み、該顔料の分散極性と該2種類以上の樹脂微粒子の各々の分散極性が同じであることを特徴とするインクプリンタ用記録液。

【請求項 2】 顔料の水分散液と、この顔料の水分散液の極性と同一極性の2種類以上の、樹脂微粒子の水分散液とを混合することを特徴とするインクプリンタ用記録液の製造方法。

【請求項 3】 記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に画像を記録する画像記録方法において、該記録液として請求項1に記載のインクプリンタ用記録液を用いることを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクプリンタ用記録液、その製造方法及び画像記録方法に関する。さらに詳細には、顔料と2種類以上の樹脂微粒子を含有するインクプリンタ用記録液、その製造方法及びそれを使用した画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

コンピューター等の情報機器の出力装置として、最近ランニングコストが安く、カラー化が容易な方式として、記録液の液滴をヘッドから吐出させて記録体上に画像を記録する画像記録方法であるインクジェット方式や特公平6-102378号報等の開示されている音響インクプリンタ方式などのインクプリンタ方式が注目されている。このインクプリンタ用の記録液としては、従来主に、水と染料を主成分としてなる染料水溶液が使用されてきたが、ノズルから飛ばされた記録液が記録紙に付着したとき、記録液が記録紙上で滲み、このため飛翔時に形成した記録液滴粒よりも著しく大きなドットになってしまったり、記録された画像の濃度が低く、従って画質が低かった。また記録された画像の耐水性が低いため、水によ

り容易に画像が滲んだり、画像が流れるという問題があった。また耐光性が低く、太陽光等の光の照射により容易に画像が退色するという問題があった。

【0003】

染料水溶液のこれらの問題を解決するために、造膜性の樹脂微粒子を含むインクプリンタ用記録液が開示されている。例えば、樹脂微粒子としてラテックスを含む記録液が特公昭60-32663号公報に、カルボキシル基とノニオン親水性基を有する樹脂が水に分散された記録液が特開平5-239392号公報に、非架橋構造のビニル系高分子を含む記録液が特開平5-255628号公報に、イオン性基を有するポリエステル粒子を含む記録液が特開平6-340835号公報に、染色した樹脂微粒子を含む記録液が特開平5-255567号公報にそれぞれ開示されている。またポリエステル等の樹脂微粒子と架橋剤とを配合し、記録体上で樹脂を架橋させる技術が特公平7-47355号公報に開示されている。また、先に本発明者らは、着色剤と複数の樹脂微粒子を含有させてなる記録液を特開平10-88045号公報および特開平10-88056号公報に開示した。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の特公昭60-32663号公報、特開平5-239392号公報、特開平5-255628号公報、特開平6-340835号公報、特開平5-255567号公報、および特公平7-47355号公報に開示されている記録液では、いずれも、記録ヘッドの吐出口部分において、空気との接触による記録液中の水分の蒸発に伴い樹脂微粒子の造膜作用が開始されるため、吐出口での目詰まりが発生し、記録液を安定して吐出することは不可能であった。また、初期に吐出できたとしても、記録紙繊維への毛細管現象による記録液の滲みを完全に防ぐことはできず、高画質画像を得ることは不可能であった。さらに、記録紙内部への記録液の浸透を完全に防ぐことができず、画像の高濃度化と高画質化に限界があった。耐水性についても同様に限界があった。また、上記従来開示の記録液において、吐出口での目詰まり回避のため、記録液を水で希釈すると、相対的に記録液の同一体積の液滴中に含まれる樹脂微粒子の含有量すなわち画像形成に寄与する樹脂固形分含有量が減少し、このため画像濃度が著しく低下し、高画質な画像を得ることは不可能であった。すなわち、

従来開示の上記記録液では、樹脂微粒子の高含有量化(樹脂固形分高含有化)による画像の高濃度化およびそれによる高画質化の達成と吐出口での目詰まり回避の両立は不可能であった。また、特開平10-88045号公報および特開平10-88056号公報に開示されている記録液では、樹脂微粒子の高含有量化(樹脂固形分高含有化)による高画像濃度化およびそれによる高画質化の達成と吐出口での目詰まり回避の両立は可能となったが、実際に使用されるインクプリンタを用いての多数枚を印刷する場合には、吐出安定性に改善の余地があった。

【0005】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、本発明の目的は、記録紙上での記録液の滲みや浸透がなく、極めて高い画像濃度で耐水性のある高画質画像を得ることが可能で、かつ目詰まりすることなく継続的、安定的に吐出できるインクプリンタ用の記録液及びそのようなインクプリンタ用記録液の製造方法を提供することにある。さらに本発明の他の目的は、該記録液を用いた画像記録方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成可能な、本発明の第1の態様である記録液は、顔料と、2種類以上の樹脂微粒子とを含み、該顔料の分散極性と該2種類以上の樹脂微粒子の各々の分散極性が同じであることを特徴とする。

【0007】

本発明の第2の態様は、顔料の水分散液と、この顔料の水分散液の極性と同一極性の2種類以上の、樹脂微粒子の水分散液とを混合することを特徴とするインクプリンタ用記録液の製造方法である。

【0008】

さらに、本発明の第3の態様は、記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に画像を記録する画像記録方法において、上記の記録液を用いる方法である。

【0009】

本発明の記録液により、樹脂微粒子の高含有量化(樹脂固形分高含有量化)によ

る高画像濃度の達成と記録ヘッドの吐出口あるいは吐出口部での目詰まり回避の両立が可能になる理由は次のとおりであると考えられる。

【0010】

記録液中に、顔料の水分散液と2種類以上の異なる樹脂微粒子の水分散液を含み、それらの水分散液の極性（イオン性）がすべて同一であることにより、記録液中で、ある種類の樹脂微粒子の周囲すなわち最近接配位位置に同種樹脂微粒子の存在する確率が減少する（配位効果）と共に、さらに異種樹脂微粒子間に同一イオン性に起因する粒子間反発力（斥力）が生じる。また、上記の異種樹脂微粒子間の粒子間反発力（斥力）効果に加えて、顔料と樹脂微粒子間にも、両者の同一イオン性に起因する粒子間反発力（斥力）が生じる。これにより水中での樹脂微粒子と顔料微粒子の分散系に、一貫した斥力場が発生し、樹脂微粒子同志、および樹脂微粒子と顔料微粒子との接近および衝突確率が減少する。

【0011】

これらの効果により、記録液中での樹脂微粒子の接近から、衝突、融着、そして膜化（造膜）までに至る記録ヘッド吐出口での目詰まり発生の一連のプロセス（過程）が阻害される。また、これらの複数の樹脂微粒子は記録液に高い含有量で含有され得るため、画像の高濃度化およびそれによる高画質化の実現が、上記目詰まり防止達成と同時に両立して可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】

本発明において、樹脂微粒子とは、一般的にエマルジョンと呼ばれるものの分散質としての樹脂微粒子のことを意味する。この樹脂微粒子の水分散液は、全体として樹脂微粒子（分散質）と水（分散媒）との二層からなり、これが本発明における樹脂微粒子の水分散液である。

【0014】

本発明の記録液は、顔料の水分散液と、各々異なる樹脂微粒子を水に分散させた2種類以上の樹脂微粒子分散液を混合することにより得られる水系記録液にお

いて、2種類以上の樹脂微粒子の水分散液及び顔料の水分散液の極性（分散極性）が同一である。樹脂微粒子の水分散液や顔料の水分散液の極性は、主に分散液に用いられる界面活性剤の種類によって決定される。アニオン界面活性剤の使用により、負の電荷を持つ樹脂微粒子又は顔料の水分散液を得ることができる。またカチオン界面活性剤の使用により、正の電荷を持つ樹脂微粒子又は顔料の水分散液を得ることができる。樹脂微粒子の水分散液及び顔料の水分散液の極性を統一することにより、液中には負の電荷を持った微粒子のみ又は正の電荷を持った微粒子のみが存在し、これらの粒子が電氣的に相互反発し、本発明の目詰まりが効果的に防止される。

【0015】

樹脂微粒子の水分散液及び／又は顔料の水分散液の極性として、前述のとおりアニオン、カチオンのいずれもが選択可能であるが、アニオンに統一することは、安定した特性の樹脂微粒子の種類をより多く得やすい点で勝れていて、よって異種樹脂微粒子の共存効果による記録ヘッドの吐出口あるいは吐出開口部での目詰まり回避の効果が一層高く得やすい点でより好ましい。

【0016】

本発明に用いる樹脂微粒子の水分散液中の樹脂微粒子としては、自己架橋性の樹脂微粒子と、架橋剤の作用により架橋する非自己架橋型架橋性樹脂微粒子と、非架橋性樹脂微粒子がある。自己架橋性の樹脂微粒子として、アクリルシリコーン系樹脂微粒子、アクリルアミド系樹脂微粒子等を挙げることができ、この中では、高速画像形成に適する高速造膜性及び形成された膜の強さの観点から、着色剤を閉じ込めた強固なシロキサン架橋膜を迅速に形成可能なアルコキシシリル基含有アクリルシリコーン系樹脂微粒子が好ましい。アルコキシシリル基含有アクリルシリコーン系樹脂微粒子のアルコキシシリル基のアルキルは、好ましくは炭素数が1個～3個のアルキルであり、より好ましくは炭素数が1個～2個のアルキルである。アクリル骨格としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2

ーエチルヘキシル、メタクリル酸、アクリル酸、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル等をモノマーとする重合体及び共重合体を挙げることができる。

【0017】

非架橋性の樹脂微粒子及び非自己架橋型架橋性樹脂微粒子としては、フッ素系樹脂微粒子、アクリル系樹脂微粒子、ポリエステル系樹脂微粒子、酢酸ビニル系樹脂微粒子、塩化ビニル系樹脂微粒子、スチレン-ブタジエン重合体系樹脂微粒子、ポリウレタン系樹脂系樹脂微粒子、ポリスチレン系樹脂微粒子、酢酸ビニル-アクリル共重合体系樹脂微粒子、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体系樹脂微粒子、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エポキシ樹脂系樹脂微粒子、ポリアミド樹脂系樹脂微粒子、及びシリコン系樹脂微粒子等を挙げることができる。上記のうち、非架橋性の樹脂微粒子としては、特に、フッ素系樹脂微粒子が、造膜性すなわち画像形成性に優れ、かつ高撥水性、高耐水性、高耐候性を備えているため、有用である。特に、フルオロオレフィン単位を有するフッ素系樹脂微粒子などが有用である。より具体的には、フルオロオレフィン単位およびビニルエーテル単位から構成される含フッ素ビニルエーテル系樹脂微粒子が効果的に使用できる。ここでフルオロオレフィン単位は、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CFCl}-$ から選ばれた化合物である。またビニルエーテル単位は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{OH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{COOH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{COOH})-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{COOH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{OH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{OH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{OH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OCH}_2\text{COOH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{COOH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{COOH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_8\text{COOH})-$ 、 $-\text{CHCH}_3\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{10}\text{COOH})-$ 等である。

【0018】

フルオロオレフィン単位とビニルエーテル単位を完全に交互に組合せた交互共

重合体が好ましい。

【0019】

2種類以上の樹脂微粒子の組み合わせは任意であるが、少なくとも1種類が自己架橋性の樹脂微粒子であることが好ましく、記録ヘッド吐出口部での膜化(造膜)のプロセスに時間的、構造的な乱れ、不均一を生じさせ得、これにより一層、効果的に目詰まりの発生を防止する観点からは自己架橋性樹脂微粒子と非架橋性樹脂の組み合わせがより好ましい。

【0020】

さらに、自己架橋性樹脂微粒子の高速造膜性により、記録紙の上に一層速やかに画像が形成される。すなわち、記録ヘッドから飛翔した記録液の液滴が記録紙に付着した直後から、記録液中の水分の蒸発と紙への浸透に伴い、自己架橋性樹脂微粒子の架橋反応が高速に進行し、着色剤を樹脂の中に閉じ込めた強固な画像膜が急速に形成される。さらに共存する他の架橋性樹脂微粒子や非架橋性樹脂微粒子の膜化も合わせて進行し、これらにより、記録液のしみや浸透が防止され、樹脂とその中に分散し閉じ込められた着色剤とからなる高濃度でかつ高い耐水性のある画像を、紙などの記録体上に形成することが可能になる。

【0021】

記録液中に含有する異なる樹脂微粒子の水分散液の種類数は2以上とすることにより、本発明の効果である樹脂固形分高含有化による画像の高濃度化、高画質化と目詰まり回避の両立は十分に達成し得るものであるが、特に3種類以上とすることにより、前述した最近接配位位置に同種樹脂微粒子の存在する確率が一層減少し(配位効果の促進)、また粒子間引力が一層働きにくくなるなどのため、目詰まりの発生をより効果的に防止できる。樹脂微粒子を球形と仮定した場合、粒子を最密充填した時の、ある粒子の回りに近接し等距離に存在する粒子の数いわゆる最近接粒子数(配位数)は12となる。従って、樹脂微粒子種類数の上限の最適値は12と考えられ、さらに確率的な振れの幅を考慮して、樹脂微粒子種類数の上限は12種類プラス6種類の18種類までとすることが好ましい。従って、本発明における記録液中に含有される異なる種類の樹脂微粒子の合計数は、基本的に2種類以上で上限は特にないものであるが、より好適には、配位効果による

同種樹脂微粒子同志の接近および衝突確率減少の観点から 2 種類以上 1 8 種類以下が好ましく、一層さらに好適には 3 種類以上 1 2 種類以下が望ましい。この場合、樹脂微粒子の種類数として、同じ系であっても変性の仕方などの違いにより樹脂微粒子分散液の特性、すなわち最低成膜温度、ガラス転移点、イオン性、pH、及び重量平均分子量などのいずれか一つ以上の特性が異なれば別の種類として考えてよい。

【0 0 2 2】

本発明に用いるそれぞれの樹脂微粒子の平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましいが、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。樹脂微粒子の平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満だと造膜性が悪く、また $5\mu\text{m}$ を超えると光学濃度(画像濃度)が低下する。

【0 0 2 3】

さらに本発明において、樹脂微粒子の合計含有量(樹脂微粒子固形分の合計含有量)は、記録液の全量に対して10~70wt%であることが好ましく、15~60wt%の範囲であることがより好ましく、20~50wt%の範囲であることがさらに好ましい。10wt%未満になると画像の光学濃度が低くなり、また70wt%を超えると吐出安定性が低下する懸念がある。

【0 0 2 4】

顔料の水分散液に使用される顔料としては、主溶媒である水との親和性がよいもの、均一に分散できるものであれば使用できる。

【0 0 2 5】

本発明に用いることのできる顔料としては、有機顔料、無機顔料等が挙げられ、例えば、白黒用としては、ファーンズブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック(C.I.ピグメントブラック7)類、アニリンブラック(C.I.ピグメントブラック1)等の有機顔料が挙げられる。更にカラー用としては、C.I.ピグメントイエロー1、3、12、13、14、17、24、34、35、37、42、53、55、81、83、95、97、98、100、101、104、108、109、110、117、120、138、153、C.I.ピグメントバイオレット1、3、5:1、16、19、23、38、C.I.ピグメントブルー1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、等の顔料がある。記録液全量に対する顔料(固

形分)の含有率は、1～50wt%が好ましいが、さらには、1.5～40wt%が好ましい。これらの顔料をより均一に水に分散するためには、場合によって超音波やボールミル等で分散処理してもよい。

【0026】

その他必要に応じて、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム等のpH調節剤、防カビ、防腐、防錆等の目的で安息香酸、ジクロフェン、ヘキサクロロフェン、ソルビン酸等を記録液に添加することができる。さらに必要に応じて、ジエチレングリコール、グリセリンなどの湿潤剤等の各種一般添加剤を記録液に加えても良い。

【0027】

本発明の記録液は、記録液の液滴をヘッドから吐出させて紙（例えば、普通紙）などの記録体上に画像を記録する画像記録方法に使用することができる。また、本発明の記録液は、インクジェット記録や音響インクプリンタ等のインクプリンタのみならず、静電吸引方式の画像記録等に適宜使用可能である。

【0028】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

（実施例1）

アニオン性の自己架橋性の樹脂微粒子の水分散液として加水分解性メトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子の水分散液（三洋化成工業製SW-131、固形分=31%）23重量部と、第2の樹脂微粒子として、アニオン性のビニルエーテルの共重合体の乳化重合により作製される含フッ素ビニルエーテル系樹脂からなるフッ素樹脂微粒子の水分散液（旭硝子製FE-3000、固形分=50%）15重量部と、第3の樹脂微粒子として、アニオン性の側鎖にカルボキシル基を付加した変性ポリエステル樹脂微粒子の水分散液（高松油脂製A-215G、固形分=30%）24重量部と、アニオン性のジスアゾ系顔料（ピグメントイエロー14）の水分散物（大日精化工業製TB-416、固形分=25%）38重量部とを攪拌しながら均一に混合して、記録液中顔料濃度（顔料固形分×100/記録液全量）が10重量%、固形分中顔料濃度（顔料固形分×100/（顔料固形分+樹脂微粒子固形分合計））が30重量%、記録液中樹脂

微粒子全固形分濃度（樹脂微粒子固形分合計×100/記録液全量）が22重量%の記録液を作製した。

【0029】

このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上にベタ画像を得た。そして得られた画像の光学濃度(Optical Density)を測定した。その結果、画像面積 1cm^2 あたり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6という高い値を得た。また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0030】

次に、市販のインクジェットプリンター及び水で希釈しない本発明の記録液の原液を用いて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、記録液を吐出しない状態で60秒間放置した後も記録液の噴射が可能であった。また、吐出口周辺部で記録液が凝集することに起因する噴射中の記録液滴の曲がり（方向変化）は認められず、また記録紙上でのドットの位置ずれも $30\mu\text{m}$ 以内と小さいものであった。

【0031】

ひき続いて、上記インクジェットプリンターにより画像を記録して印字サンプルを作製した。この印字サンプルと上記バーコーターによるベタ画像に、故意に水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広がりには認められず、本発明の記録液が耐水性の高いものであることが示された。

（実施例2）

アニオン性のビニルエーテルの共重合体の乳化重合により作製される含フッ素ビニルエーテル系樹脂からなるフッ素樹脂微粒子の水分散液（旭硝子製FE-3000、固形分=50%）11重量部と、第2の樹脂微粒子としてアニオン性の側鎖にカルボキシル基を付加した変性ポリエステル樹脂微粒子の水分散液（高松油脂製A-115G、固形分=25%）23重量部と、第3の樹脂微粒子としてアニオン性の変性スチレンーブタジエン重合体樹脂微粒子水分散液（住化エイビーエス・ラテックス製SN-335、

固形分=48.5%) 12重量部と、第4の樹脂微粒子としてアニオン性シリコーン変性アクリル樹脂微粒子(アクリル共重合体樹脂微粒子) 水分散液(三洋化成工業製G-45、固形分=45%)13重量部と、顔料の水分散液としてアニオン性の銅フタロシアニン系顔料(ピグメントブルー15:3) 水分散物(大日精化工業製TB-708、固形分=23%)42重量部とを攪拌しながら均一に混合して、記録液中顔料濃度が10重量%、固形分中顔料濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が23重量%の記録液を作製した。

【0032】

このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上にベタ画像を得た。そして得られた画像の光学濃度を測定した。その結果、画像面積 1cm^2 あたり 0.9mg という少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.6という高い値を得た。また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0033】

次に、市販のインクジェットプリンター及び水で希釈しない本発明の記録液の原液を用いて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、記録液を吐出しない状態で60秒間放置した後も記録液の噴射が可能であった。また、吐出口周辺部で記録液が凝集することに起因する噴射中の記録液滴の曲がり(方向変化)は認められず、また記録紙上でのドットの位置ずれも $30\mu\text{m}$ 以内と小さいものであった。

【0034】

ひき続いて、上記インクジェットプリンターにより画像を記録して印字サンプルを作製した。この印字サンプルと上記バーコーターによるベタ画像に、故意に水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広がりには認められず、本発明の記録液が耐水性の高いものであることが示された。

(実施例3)

自己架橋性の樹脂微粒子としてアニオン性の加水分解性メトキシシリル基を有

するアクリルシリコーン樹脂微粒子水分散液(三洋化成工業製SW-131、固形分=31%) 26重量部と、第2の樹脂微粒子としてアニオン性のフルオロオレフィンとビニルエーテルの共重合体の乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂からなるフッ素樹脂微粒子水分散液(旭硝子製FE-3000、固形分=50%)16重量部と、第3の樹脂微粒子としてアニオン性の変性スチレン-ブタジエン重合体樹脂微粒子水分散液(住化エイビーエス・ラテックス製SN-335、固形分=48.5%)17重量部と、アニオン性のジスアゾ系顔料(ピグメントイエロー14)の水分散物(大日精化工業製TB-416、固形分=25%) 41重量部とを攪拌しながら均一に混合して、記録液中顔料濃度が10重量%、固形分中顔料濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が24重量%の記録液を作製した。

【0035】

このようにして作製した記録液をバーコーターを用いて、複写機用普通紙上に塗布し、室温にて乾燥させることにより、普通紙上にベタ画像を得た。そして得られた画像の光学濃度を測定した。その結果、画像面積 1cm^2 あたり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度は1.5という高い値を得た。また、この普通紙上のベタ画像の縦断面を光学顕微鏡により観察したところ、ベタ画像は普通紙の上に主として形成されていて、記録液の普通紙中への浸透はほとんど認められなかった。

【0036】

次に、市販のインクジェットプリンター及び水で希釈しない本発明の記録液の原液を用いて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価した。その結果、記録液を吐出しない状態で60秒間放置した後も記録液の噴射が可能であった。また、吐出口周辺部で記録液が凝集することに起因する噴射中の記録液滴の曲がり(方向変化)は認められず、また記録紙上でのドットの位置ずれも $30\mu\text{m}$ 以内と小さいものであった。

【0037】

ひき続いて、上記インクジェットプリンターにより画像を記録して印字サンプルを作製した。この印字サンプルと上記バーコーターによるベタ画像に、故意に水をこぼし、耐水性を評価した。その結果、水による画像の滲み、着色剤の広が

りは認められず、本発明の記録液が耐水性の高いものであることが示された。

(比較例1)

アニオン性の自己架橋性の樹脂微粒子の水分散液として加水分解性メトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子の水分散液(三洋化成工業製SW-131、固形分=31%) 25重量部と、第2の樹脂微粒子として、アニオン性のビニルエーテルの共重合体の乳化重合により作製される含フッ素ビニルエーテル系樹脂からなるフッ素樹脂微粒子の水分散液(旭硝子製FE-3000、固形分=50%) 16重量部と、第3の樹脂微粒子として、アニオン性の側鎖にカルボキシル基を付加した変性ポリエステル樹脂微粒子の水分散液(高松油脂製A-215G、固形分=30%) 26重量部と、ノニオン性ジスアゾ系顔料(ピグメントイエロー12)分散液(大日精化工業製EP-500、固形分=33%) 31重量部とを攪拌しながら均一に混合して、記録液中顔料濃度が10重量%、固形分中顔料濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が24重量%の記録液を作製した。

【0038】

このようにして作製した記録液について、実施例1と同様にして、光学濃度を測定した。その結果、画像面積 1cm^2 あたり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度値は1.6を得た。しかし、市販のインクジェットプリンター及び水で希釈しない本発明の記録液の原液を用いて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価したところ、記録液を吐出しない状態で60秒間放置後、一部の吐出口で記録液の噴射が不可能であった。また、一部の吐出口周辺部で記録液の凝集や部分的な目詰まりに起因する噴射中の記録液滴の曲がり(方向変化)が観察され、記録紙上でのドットの位置ずれも $30\mu\text{m}$ を越える場合が生じた。

【0039】

さらに、この記録液を蒸留水で4倍に希釈(記録液:蒸留水=1:3)したところ、市販のインクジェットプリンターで継続的かつ安定的に吐出することが可能になったが、画像の光学濃度は0.7と低いものであった。

(比較例2)

アニオン性のビニルエーテルの共重合体の乳化重合により作製される含フッ素

ビニルエーテル系樹脂からなるフッ素樹脂微粒子の水分散液(旭硝子製FE-3000、固形分=50%) 13重量部と、第2の樹脂微粒子としてアニオン性の側鎖にカルボキシ基を付加した変性ポリエステル樹脂微粒子の水分散液(高松油脂製A-115G、固形分=25%)26重量部と、第3の樹脂微粒子としてアニオン性の変性スチレンーブタジエン重合体樹脂微粒子水分散液(住化エイビーエス・ラテックス製SN-335、固形分=48.5%) 14重量部と、第4の樹脂微粒子としてアニオン性シリコーン変性アクリル樹脂微粒子(アクリル共重合体樹脂微粒子) 水分散液(三洋化成工業製G-45、固形分=45%)15重量部と、顔料の水分散液としてノニオン性銅フタロシアニン系顔料(ピグメントブルー-15:3) 水分散物(大日精化工業製EP-700、固形分=35%)32重量部とを攪拌しながら均一に混合して、記録液中顔料濃度が11重量%、固形分中顔料濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が26重量%の記録液を作製した。

【0040】

このようにして作製した記録液について、実施例1と同様にして、光学濃度を測定した。その結果、画像面積 1cm^2 あたり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度値は1.5を得た。しかし、市販のインクジェットプリンター及び水で希釈しない本発明の記録液の原液を用いて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価したところ、記録液を吐出しない状態で60秒間放置後、一部の吐出口で記録液の噴射が不可能であった。また、一部の吐出口周辺部で記録液の凝集や部分的な目詰まりに起因する噴射中の記録液滴の曲がり(方向変化)が観察され、記録紙上でのドットの位置ずれも $30\mu\text{m}$ を越える場合が生じた。

【0041】

さらに、この記録液を蒸留水で4倍に希釈(記録液:蒸留水=1:3)したところ、市販のインクジェットプリンターで継続的かつ安定的に吐出することが可能になったが、画像の光学濃度は0.5と低いものであった。

(比較例3)

自己架橋性の樹脂微粒子としてアニオン性の加水分解性メトキシシリル基を有するアクリルシリコーン樹脂微粒子水分散液(三洋化成工業製SW-131、固形分=31

%)25重量部と、第2の樹脂微粒子としてアニオン性のフルオロオレフィンとビニルエーテルの共重合体の乳化重合により作製された含フッ素ビニルエーテル系樹脂からなるフッ素樹脂微粒子水分散液(旭硝子製FE-3000、固形分=50%)16重量部と、第3の樹脂微粒子としてノニオン性変性スチレンーブタジエン重合体樹脂微粒子分散液(住化エイビーエス・ラテックス製LATICRETE3642、固形分=45%)17重量部と、ノニオン性のジスアゾ系顔料(ピグメントイエロー12)の水分散物(大日精化工業製EP-500、固形分=33%) 33重量部とを攪拌しながら均一に混合して、記録液中顔料濃度が12重量%、固形分中顔料濃度が30重量%、記録液中樹脂微粒子全固形分濃度が28重量%の記録液を作製した。

【0042】

このようにして作製した記録液について、実施例1と同様にして、光学濃度を測定した。その結果、画像面積 1cm^2 あたり0.9mgという少量の記録液量で塗布したベタ画像の光学濃度値は1.5を得た。しかし、市販のインクジェットプリンター及び水で希釈しない本発明の記録液の原液を用いて、記録ヘッド吐出口での記録液の目詰まり性を評価したところ、記録液を吐出しない状態で60秒間放置後、一部の吐出口で記録液の噴射が不可能であった。また、一部の吐出口周辺部で記録液の凝集や部分的な目詰まりに起因する噴射中の記録液滴の曲がり(方向変化)が観察され、記録紙上でのドットの位置ずれも $30\mu\text{m}$ を越える場合が生じた。

【0043】

さらに、この記録液を蒸留水で4倍に希釈(記録液:蒸留水=1:3)したところ、市販のインクジェットプリンターで継続的かつ安定的に吐出することが可能になったが、画像の光学濃度は0.5と低いものであった。

【0044】

【発明の効果】

本発明によれば、記録紙上での記録液の滲みや浸透がなく、極めて高い画像濃度で耐水性のある高画質画像を得ることが可能で、かつ目詰まりすることなく継続的、安定的に吐出できるインクプリンタ用の記録液、そのようなインクプリンタ用記録液の製造方法及びそのような記録液を用いた画像記録方法を提供するこ

とができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像濃度が極めて高く耐水性のある高画質画像を得られ、かつ目詰まりすることなく継続的、安定的に吐出できる記録液、その製造方法及びそれを用いた画像記録方法を提供する。

【解決手段】 本発明は、顔料と、2種類以上の樹脂微粒子とを含み、該顔料の分散極性と該2種類以上の樹脂微粒子の各々の分散極性が同じであることを特徴とするインクプリンタ用記録液を提供し、顔料の水分散液と、この顔料の水分散液の極性と同一極性の2種類以上の、樹脂微粒子の水分散液とを混合することを特徴とするインクプリンタ用記録液の製造方法を提供し、記録液の液滴を記録ヘッドから吐出させて記録体上に画像を記録する画像記録方法において、該記録液として上記インクプリンタ用記録液を用いることを特徴とする画像記録方法を提供する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005496]

1. 変更年月日	1996年 5月29日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂二丁目17番22号
氏 名	富士ゼロックス株式会社